

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012759590 **Image available**
WPI Acc No: 1999-565712/ 199948
XRAM Acc No: C99-165389
XRPX Acc No: N99-418267

Ink-jet recording sheet - used in printers or copiers using ink

Patent Assignee: OJI PAPER CO (OJIP)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11245504	A	19990914	JP 9849586	A	19980302	199948 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9849586 A 19980302

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11245504	A	5	B41M-005/00	

Abstract (Basic): JP 11245504 A

In an ink-jet recording sheet forming recording images by using aqueous ink, the sheet is characterised in that at least one kind of compounds of formula (1) is contained in the sheet.

Formula (1)-p

R = 1-8C alkoxyl, cyclohexyloxy, benzyloxy;

n = integers of 1-8.

USE - The sheet is used to printers or copies using aqueous ink.

ADVANTAGE - The sheets have excellent light resistance, recording density and quality.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-245504

(43)公開日 平成11年(1999)9月14日

(51)Int.Cl.⁶
B 4 1 M 5/00

識別記号

F I
B 4 1 M 5/00

B

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-49586

(22)出願日 平成10年(1998)3月2日

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 土田 哲夫

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子
製紙株式会社尼崎研究センター内

(72)発明者 目黒 達哉

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子
製紙株式会社尼崎研究センター内

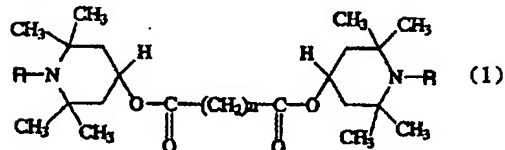
(54)【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57)【要約】

【課題】記録濃度、記録画質に優れ、しかも記録画像の耐光性に優れたインクジェット記録用シートを提供することにある。

【解決手段】水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用シートにおいて、該記録用シート中に、式(1)で示される化合物の少なくとも1種を含有させたインクジェット記録用シート。

【化1】

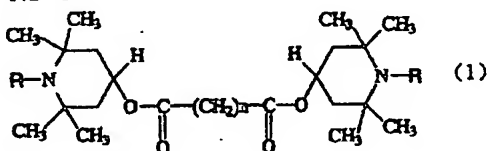


〔式中、Rは、C₁～C₈のアルコキシシル基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基を、nは1～8の整数を示す。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用シートにおいて、該記録用シート中に、式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含有させたことを特徴とするインクジェット記録用シート。

【化1】



〔式中、Rは、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基を、nは1~8の整数を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いたプリンター、コピー等に用いられるインクジェット記録用シートに関し、特に記録画像の耐光性に優れたインクジェット記録用シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、多色化が容易であり、低騒音で、記録速度が比較的高速である上、大面積の記録も可能である等の利点を有しており、現在では各種のプリンター、ファクシミリ、コンピューター端末機等種々の分野に広く使用され、急速に普及している。水性インクを用いるインクジェット方式では、プリンターのプリント速度、解像度、諧調性等の向上に伴って、被記録シートについても、インクの高速吸収性、高温度化、高画質化、画像の耐水性、さらには画像の耐光性も要求されるようになってきている。

【0003】このような要求に答えるため、支持体上に顔料および接着剤を主体とするインク受理層を設けたシートに関する提案が多数なされてきた。例えば、非晶質シリカおよび高分子バインダーからなる塗布層（特開昭55-51583号公報、同57-157786号公報、同62-158084号公報）、ゼオライト等のインク吸着顔料を有する塗布層（特開昭56-144172号公報）、微粉ケイ酸および水溶性樹脂からなる塗布層（特開昭56-148583号公報）、多孔質のカチオン性アルミナ水和物を有する塗布層（特開昭60-232990号公報）等を支持体上に設けることが知られている。

【0004】なかでも、非晶質シリカはインクの吸収速度が早く、インク吸収容量が大きく、高画質に印字ができ、更に染料の発色を損なわないことで、最もインクジェット記録に適合した顔料であると考えられている。

【0005】しかしながら、上記非晶質シリカを主成分とするインク受理層は染料の発色を鮮明にする反面、染

料の光による分解を助長し、記録画像が経時的に変色または退色しやすいという欠点がある。さらに、印字の耐水性の観点からは、ポリカチオン高分子電解質（特開昭56-84992号公報、同60-49990号公報、同61-125878号公報）、塩基性ラテックス（特開昭57-36692号公報）等をインク受理層に含有させる方法が知られている。しかし、上記耐水性向上剤の使用により印字の耐水性は改善されるものの、染料の光分解を促進させ、耐光性が低下するという問題が生じる。

【0006】一方、画像の耐光性を向上させるための一般的な方法はインクの耐光性を向上させることであるが、インクジェットに使用されるインクはノズルに目詰まりを生じないこと、鮮やかな色調を有すること、熱に安定であること等が必須条件であるため、必ずしも耐光性に優れた染料や顔料を選択することができない。

【0007】インクジェット記録用シートの面から画像の耐光性を改善する方法としては、リタンゲステン酸、リンモリブデン酸、塩化第二クロム等の金属酸化物、金属塩化物またはタンニン酸のうちの少なくとも一つを添加する方法（特開昭57-87987号公報）、ヒンダードフェノール類等の酸化防止剤を添加する方法（特開昭57-74192号公報）、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系やフェニルサリチル酸系等の紫外線吸収剤を添加する方法（特開昭57-74193号、同57-87988号、同63-222885号公報）およびヒンダードヒペリジン系の光安定剤等を添加する方法（特公平4-34512号公報）等が提案されている。

【0008】しかし、上記方法ではいずれも十分に満足のいく耐光性が得られていないのが現状である。

【0009】

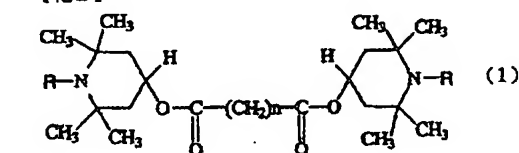
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、記録温度、記録画質に優れ、しかも記録画像の耐光性に優れたインクジェット記録用シートを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用シートにおいて、該記録用シート中に、式(1)で示される化合物の少なくとも1種を含有させることにより、上記課題が解決される。

【0011】

【化2】



〔式中、Rは、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基、シクロヘ

キシロキシ基、ベンジルオキシ基を、 n は1~8の整数を示す。]

【0012】

【発明の実施の形態】インクジェット記録用シートに式(1)で示される化合物を含有させることにより、他の品質を損なうことなく、記録画像の耐光性が大幅に改善される。前述の特公平4-34512号公報には、式(1)で R が水素原子、アルキル基、ベンジル基、アリル基、アセチル基の場合、画像の耐光性に効果があると記載されている。しかしながら、その効果はマゼンダ画像に効果があるものの不充分であり、黒色画像に対しては逆に変褪色を助長してしまうという欠点があった。これに対し、本発明の化合物、すなわち式(1)で R がアルコキシ基、シクロヘキシロキシ基、ベンジルオキシ基である化合物を用いた場合にはマゼンダ画像の耐光性に数段効果を示すとともに、黒色画像に対しても変褪色が生じないことが判明した。この理由は明らかではないが、本発明の化合物ではピペリジン環の塩基度が低く抑えられていることが、このような優れた効果を発揮してきた一因と考えられる。

【0013】本発明の式(1)で示される化合物の具体例としては、例えばビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)サクシネート、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)グルタレート、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジベート、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)スベレート、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-プロポキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1- n -オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-シクロヘキシロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また2種以上を併用することも可能である。

【0014】本発明の式(1)で示される化合物のインクジェット記録用シート中の含有量としては0.1~3 g/m²程度、好ましくは0.2~1 g/m²である。0.1 g/m²より少ないと耐光性改善効果が不十分となり、また3 g/m²より多いと画質の低下を招くため好ましくない。

【0015】更に、インクジェット記録用シート中には本発明を阻害しない範囲で、フェノール系酸化防止剤、

ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、一重項酸素クエンチャー等を添加することも可能である。

【0016】本発明の式(1)で示される化合物を含むインクジェット記録用シートの作成方法としては、例えば抄紙工程中にサイズプレス等によって式(1)で示される化合物を溶解または分散した塗液を原紙に抄き込む方法、インク吸収性顔料、接着剤、カチオン性ポリマーおよび式(1)で示される化合物を混合して得られたインク受理層用塗液を、上質紙、合成紙、フィルム、不織布等の支持体に塗工機を用いて塗布乾燥してインク受理層を形成する方法、顔料および接着剤からなるインク受理層上に式(1)で示される化合物を溶解または分散した塗液を塗布する方法等が挙げられる。

【0017】なかでも、インク受理層中に(1)を含有させる方法は、他の品質を損なうことなく、画像の耐光性の改善に、より効果を発揮するため好ましい。

【0018】インク受理層中に含有される顔料としては、例えばゼオライト、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、アルミナ水和物、リトボン、尿素-ホルマリン樹脂フィラー等がある。これらは単独または複数混合して用いられる。

【0019】これらのなかでも、合成非晶質シリカ、アルミナおよびアルミナ水和物はインク受理性に優れているため、好ましい。

【0020】インク受理層中の顔料の使用量としては、インク受理層の固形分に対して20~90重量%程度、好ましくは30~80重量%程度である。90重量%を越えるとインク受理層の塗膜強度が低下し、また20重量%未満になるとインクの吸収性が低下し、記録後のインク乾燥性が不十分となり画質が低下する恐れがある。

【0021】記録画像の耐水性向上剤としてカチオン性ポリマーが用いられる。カチオン性ポリマーは、水に溶解あるいは乳化したときに解離してカチオン性を呈するポリマーを指すが、なかでも主鎖または側鎖に4級アンモニウム基を有するポリマーが好ましい。かかるカチオン性ポリマーとしては、例えばジメチルジアリルアンモニウム塩重合体、エピクロロヒドリン・ジメチルアミン重合体、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン重合体、エチレンイミン酸塩重合体、ポリエチレンイミン4級アンモニウム塩重合体、アクリルアミド・ジアリルジメチルアンモニウムクロライド共重合体、(ジ)アルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート酸塩重合体、(メタ)アクリロイルオキシアルキルトリアルキルアンモニウム塩重合体、(メタ)アクリルアミドアルキルト

リアルキルアンモニウム塩重合体、(メタ)アクリル(ジ)アルキルアミノアルキルアミド酸塩重合体、ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム塩重合体等が挙げられる。

【0022】これらは単独または複数混合して用いられる。カチオン性ポリマーの含有量は通常0.1~4 g/m²、好ましくは0.2~2 g/m²である。

【0023】インク受理層には、接着剤として、例えば酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、完全(部分)ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体の塩、スチレン-ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ポリエステルポリウレタン系ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス等の水性接着剤、或いはボメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の有機溶剤可溶性樹脂が、単独あるいは複数混合して用いられる。

【0024】これらの接着剤は一般に顔料100部に対して5~120部、好ましくは8~50部程度使用される。

【0025】更に、インク受理層中には、顔料分散剤、増粘剤、架橋剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤等を適宜添加することもできる。

【0026】インク受理層は、インク受理層用塗液を、バーコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、グラビアコーター、カーテンコーター等の塗工方式で支持体上の少なくとも一方の面上に乾燥後の塗布量が2~20 g/m²程度となるように塗布乾燥して形成される。塗布量が2 g/m²より少ないと記録画質が低下し、また20 g/m²より多いと塗膜強度と生産性が低下する恐れがある。インク受理層形成後、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。

【0027】記録画像を形成するための水性インクとは、下記着色剤および液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。着色剤としては直接染料、酸性染料、反応性染料等の各種水溶性染料が挙げられる。水性インクの液媒体としては、水単独、あるいは水および水溶性の有機溶剤の併用がある。水溶性の各種有機溶剤としては、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエ

ーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル等が挙げられる。

【0028】添加剤としては、例えばpH調整剤、金属封鎖剤、防バイ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、界面活性剤、および防錆剤等が挙げられる。

【0029】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の「部」および「%」は、特に断らない限りそれぞれ重量部および重量%を示す。

【0030】実施例1

合成非晶質シリカ(ファインシールX45、徳山曹達製)100部、ケイ素変性ポリビニルアルコール(R1130、クラレ製)30部、カチオン樹脂(PAS-J-81、日東紡製)10部、下記添加剤分散液22部、少量の消泡剤からなる固形濃度15%のインク受理層用塗液を65 g/m²の上質紙上に固形分で10 g/m²となるようにワイヤーバーにて塗布乾燥して、インク受理層を設けた後、スーパーカレンダー処理してインクジェット記録用シートを作成した。

〔添加剤分散液の調製〕ビス(1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート15部、ポリビニルアルコールの5%水溶液10部、水30部からなる混合物をサンドミルで平均粒子径が1.0 μmとなるまで粉砕して分散液を得た。

【0031】実施例2

実施例1において、ビス(1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートの代わりに、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートを用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0032】実施例3

実施例1において、ビス(1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートの代わりに、ビス(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートを用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0033】実施例4

実施例1において、ビス(1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートの代わりに、ビス(1-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートを用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0034】実施例5

実施例1において、ビス(1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートの代わ

りに、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) アジペートを用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0035】実施例6

実施例1において、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) セバケートの代わりに、ビス(1-n-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) セバケートを用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0036】比較例1

実施例1において、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) セバケートの分散液を使用しない以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0037】比較例2

実施例1において、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) セバケートの代わりに、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル) セバケートを用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0038】比較例3

実施例1において、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) セバケートの代わりに、ビス(1-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) アジペートを用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0039】〔地肌部、画像部の耐光性〕得られたインクジェット記録用シートにインクジェットプリンターBJC-420J(キャノン製)を用いて、マゼンタ(M)およびブラック(Bk)の各インクでベタ印字し、得られた画像部について、光源：キセノン、63°C、40%RHの条件に設定したウェザーメーター(SUNSHINE XENON LONG LIFE W

EATHER METER スガ試験機製)で72時間光照射し、照射前後の濃度をマクベス濃度計(RD-914 マクベス社製)で測定し(対応するフィルター使用)、下記の式より、画像退色率を算出し、表1に示した。

$$(\text{画像退色率}) = \{1 - (\text{照射後の濃度}) / (\text{照射前の濃度})\} \times 100$$

また、耐光試験後の画像の変色度合いを目視で観察した。

○：変色全くなし

△：変色ややあり

×：変色著しく実用上不可

【0040】

【表1】

	画像褪色率		画像の変色	
	M	Bk	M	Bk
実施例1	2.5	2.0	○	○
実施例2	2.9	2.2	○	○
実施例3	2.5	2.1	○	○
実施例4	2.6	2.2	○	○
実施例5	2.8	2.3	○	○
実施例6	2.6	2.0	○	○
比較例1	6.5	2.3	×	△
比較例2	4.8	3.7	△	×
比較例3	4.5	3.4	△	×

【0041】

【発明の効果】表1から明らかなように、本発明のインクジェット記録用シートは、光に長時間暴露された場合でも画像の変褪色が少くない優れたシートであった。

THIS PAGE BLANK (USPTO)